

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-146358

(43)公開日 平成8年(1996)6月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 C	7/02			
G 0 2 B	1/04			
	1/10			
			G 0 2 B	1/ 10
				Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-291123

(22)出願日 平成6年(1994)11月25日

(71)出願人 590000031

バルツェルス アクチェンゲゼルシャフト
リヒテンシュタイン国, エフエル 9496
バルツェルス (番地なし)

(72)発明者 ローマン ビショフ

オーストリア国, アー-6832 シュルツ,
ロンツェルシュトラッセ 2 / 2

(72)発明者 マルクス ホッファー

スイス国, ツェーハー-9606 ビッチュビ
ル, ボルフエンパーク 3

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 眼鏡用プラスチックレンズ

(57)【要約】

【目的】 プラスチックレンズの屈折率ごとにハードコート液を使用せずに、一つの装置で複数の屈折率を持つ硬質層を形成させることで一貫した製造方法を提供する。

【構成】 プラスチックレンズ基材上に屈折率を変化させる層、硬質層、反射防止膜、水ヤケ防止コート等を具備する眼鏡用プラスチックレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 眼鏡プラスチックレンズ基材とこの基材上にプラズマ CVD 法により形成された硬質層からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 2】 眼鏡プラスチックレンズ基材とこの基材上にプラズマ CVD 法により形成された屈折率を変化させる層からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 3】 眼鏡プラスチックレンズ基材、この基材上にプラズマ CVD 法により形成された屈折率を変化させる層及びこの屈折率を変化させる層の上にプラズマ CVD 法により形成された硬質層からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 4】 眼鏡プラスチックレンズ基材、この基材上のプラズマ CVD 法により順に形成された、屈折率を変化させる層、硬質層及び反射防止膜からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 5】 眼鏡プラスチックレンズ基材、この基材上のプラズマ CVD 法により順に形成された、屈折率を変化させる層、その上の硬質層、反射防止膜及び有機化合物薄膜からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 6】 前記硬質層が Ti 含有及び／又は Si 含有有機化合物薄膜である、請求項 1 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 7】 前記屈折率を変化させる層がプラスチックレンズ側においてプラスチックレンズ基材の屈折率とほぼ同じ屈折率を有し、硬質層側に近くなるにつれその屈折率が低くなる、請求項 3 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 8】 前記屈折率を変化させる層が Ti 含有及び／又は Si 含有有機化合物薄膜である請求項 7 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 9】 前記 Ti 含有及び／又は Si 含有有機化合物薄膜がアルコキシ基含有有機チタン化合物薄膜及び／又はアルコキシ基含有有機珪素化合物薄膜である請求項 8 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 10】 前記屈折率を変化させる層の屈折率が 1.48～1.70 の範囲である、請求項 7 又は 8 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

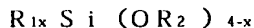
【請求項 11】 前記屈折率を変化させる層及び硬質層が Ti 含有及び／又は Si 含有有機化合物薄膜である、請求項 3、4 又は 5 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 12】 前記屈折率を変化させる層及び／又は硬質層がアルコキシ基含有有機チタン化合物薄膜及び／又はアルコキシ基含有有機珪素化合物薄膜である、請求項 3、4 又は 5 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 13】 前記アルコキシ基含有有機チタン化合物薄膜及びアルコキシ基含有有機珪素化合物薄膜が各々下記一般式〔I〕及び〔II〕



(式中、R はアルキル基である。)



〔II〕

(式中、R₁、R₂ はアルキル基であり、x は 0～3 の整数である。) で表わされる物質からなる、請求項 9 又は 12 記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマ CVD 法により眼鏡プラスチックレンズ基材上に形成したハードコート膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、眼鏡プラスチックレンズ基材上にハードコートを形成する方法としては、まず有機シリコーン被膜をディッピング法(浸漬処理)により形成した後、反射防止膜を真空蒸着法により形成している。

【0003】JP 5-140356 特許は、接着及び表面硬度を高めるためプラズマ CVD 法により自動車用の透明なプラスチック窓ガラス上に SiO_x 膜を形成する方法を示している。我々はプラスチック眼鏡レンズ上にハードコートを形成するためこの方法を適用した。しかしながら、この方法は我々の目的には適していなかった。それはこのフィルムが熱水テスト(80℃, 10 分)において容易に剥離したからである。またさらに、この特許において、硬質層を形成する方法のみが記載されており、さまざまな屈折率を有するプラスチック眼鏡レンズの干渉縞を抑制するため硬質層にモノマーを適合させる記載は全くみられない。

【0004】EP 203730 特許は、光学用基材上にまず従来のディッピングにより有機シリコーン化合物膜を、次いで反射防止膜を、そして最後に有機疎水性膜を形成する方法を示している。最初の方法(ハードコーティング)は従来のディッピング法のため多くの時間を必要とし、さらにハードコーティングから疎水性層処理までの工程は連続して行なうことができない。それは第一の工程を第二の工程、すなわち真空蒸着に変える際にハードコートした基材を空気にさらさねばならないからである。EP 203730 特許は、プラズマ CVD 法によりプラスチック眼鏡レンズ上に硬質層を形成する新規な方法である我々の発明のような技術を全く示唆していない。

【0005】62-247302 特許は、表面が疎水性となる非有機反射防止膜上に有機シラザン化合物膜を形成する方法を示している。この特許は、首尾一貫したプロセスラインを形成することの可能性を全く示していない。我々の発明は首尾一貫したプロセスラインが可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来法により得られた有機シリコーン被膜(ハードコート)はプラスチックレンズ自体の高屈折率化に伴い、これに対応する屈折率を開発しなければならず、開発費

用の負担が重くなっているのが現状である。また、ディッピング装置の設備等はプラスチックレンズの屈折率ごとに対応する設備になるため、製造工場においては複数のディッピング装置を設置しなければならず設備の原価償却費が毎年増大する傾向である。さらに、最近では特注品を受注する傾向になってきているため、眼鏡レンズのような１ペア（２枚）で受注し、そのまま製造工場の一貫製造ラインを流れる工程などが検討されている。しかし、従来からのような複数台設置するディッピング装置ラインを持つことは、一貫生産製造システムを考慮した場合、非常に生産効率が悪くなる欠点を有している。また、従来のディッピングによるハードコートを行う場合、コートする前の表面処理として、アルカリ溶液に浸すような表面の活性化処理等が不可欠であり、最近、環境問題などからこれらに使用される廃液処理等の問題が起こり始めている。さらにまた、従来のハードコートの製造工程では縮合硬化工程が必須であり、この工程に費やされる時間が数時間要するため、納期の短縮化を計る上で非常に重要な改善上の問題となっている。

【０００７】本発明は、上記問題点を解決し、従来から行われているウェット方式であるディッピングによるハードコートを用いず、同一製造工程においてハードコート及びその上に形成する反射防止膜、さらにまた、その上に水ヤケ防止コートなる撥水性を持つ薄膜までを一貫して処理する新規な製造方法を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明では上記課題を PECVD (Plasma-enhanced chemical vapour deposition) を使った薄膜形成方法により解決した。

【０００９】本発明においては、減圧容器内にアルコキシ基含有有機チタン化合物及びアルコキシ基含有有機珪素化合物の各モノマーを気体状態にし、これをプラズマ雰囲気中の減圧容器に導入し、基材上にそれらのモノマーからプラズマ反応で生成される形成化合物を屈折率を変化させながら薄膜堆積させていくことにより、基材とハードコートとの間に、中間的なマッチング層を形成し、その上に本来のハードコートであるアルコキシ基含有有機珪素化合物薄膜を形成する。さらに、その上に反射防止膜を形成している。また、必要に応じて反射防止膜上にさらにフッ素系及び／または珪素系有機化合物からなる撥水性の薄膜を形成することもできる。

【００１０】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる透明樹脂基材は、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びその共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート（CR-39）、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート及び不飽和ポリエステル、アクリロニトリルースチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ハロゲン（但し、フッ素を除く）及びヒドロキシ基を含有する

モノまたはジ（メタ）アクリレートとイソシアネート化合物の付加重合体またはその共重合体等から任意に選択されるが、好ましくはCR-39、ポリウレタン、ハロゲン（但し、フッ素を除く）及びヒドロキシ基を含有するモノまたはジ（メタ）アクリレートとイソシアネート化合物の付加重合体またはその共重合体が使用される。

【００１１】透明樹脂基材に屈折率を変化させる層及び／または硬質層を形成する場合、それらの形成材料として、Ti系及び／またはSi系アルコキシ基含有有機化合物モノマーと酸素ガスを真空室へ導入し、プラズマ雰囲気中で反応させ、透明樹脂基材に薄膜を堆積させる。

【００１２】本発明において使用されるプラズマCVD法は、原料ガスに熱エネルギー及び電気的エネルギーを与えることにより放電させ、そのプラズマ雰囲気中の非熱平行状態において反応を促進させ、基板上に薄膜を堆積させる方法であり、通常使われてるものには平行平板電極型、容量結合型または誘導結合型等が用いられる。特に本発明においては、真空室の垂直方向にカソードとアノードを対向的に配置し、真空室外の上下方向に電磁コイルを配置し、カソードとアノードとの間に、カロセルタイプの基板ホルダーを垂直に設けるプラズマ促進CVD (PECVD) 法により形成することが好適である。つまり、この方法によれば、プラズマ密度を透明樹脂基板へのイオン損傷なしに広範囲に均一化させられるため、眼鏡用プラスチックレンズなどには非常に最適な手法である。

【００１３】本発明において屈折率を変化させる層及び／又は硬質層に用いられるTi系、及びSi系アルコキシ基含有有機化合物において、Ti系での例はチタニウムイソプロピレート、チタニウムブチレート、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ（２-エチルヘキシル）チタネート、ジエトキシチタンビス（アセチルアセトネート）、チタンジアセチルアセトネート、チタンジアセチルアセテート、チタンオクチルグリコート、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート等が上げられる。また、Si系の例ではテトラエトキシシラン、テトラメチルジシロキサン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシラン等が好適に用いられる。これらのTi系及びSi系アルコキシ基含有有機化合物はその一種類を単独で用いても良く、二種類以上を併用してもよい。

【００１４】また、本発明において水ヤケ防止コートに用いられる有機シラザン化合物として下記単位式



（上式中、pは正の整数である）で表わされるものが好適に用いられる。

【００１５】次に、本発明による具体的な製造方法を以

下に示す。Ti系、及びSi系アルコキシ基含有有機化合物が入ったモノマー容器が真空室に接続されており、この容器を外部から加熱することにより、気化させて真空室へ導入すると同時に酸素ガスも導入する。その時の各々のガスの流量はそれぞれの目的にあったものを適宜に選択すればよいが、好ましくは、Si系アルコキシ基含有有機化合物のガスの場合は80~200SCCM、Ti系アルコキシ基含有有機化合物のガスの場合は30~200SCCM、また、酸素ガスは50~200SCCMをそれぞれ単独若しくは併用させて真空室へ流す。また、この際の真空室内の圧力を0.5~2.5Paの範囲で安定させ、カソード側に高周波2~3.5KWを印加する。それと同時に、真空室外部に設置されている電磁石コイルに電流を流し、プラズマ雰囲気中に磁界がかかるようにして低気圧アーク放電を安定化させる。また、このような磁界のかけ方により、対向する電極の間には電場が起こり、プラズマ中のイオンは基板ホルダー側に加速される。また、この電場により、プラズマ密度が均一化され、基板へのイオン損傷および温度上昇などが抑制できる。従って、特にプラスチックレンズのような基板材料に薄膜を形成させる場合、イオン損傷により側鎖基が破断されやすい材料や耐熱性の低い材料などを扱う場合、非常に有効な薄膜形成が可能となる。以上このような手法により、プラスチックレンズ上に直接Ti系及び／又はSi系含有有機化合物薄膜からなる硬質層及び／又は屈折率を変化させる層を形成することができる。さらには、物理的な蒸着法により、反射防止膜をこの上に形成させることができる。さらにまた、反射防止膜の上に水やケ防止コートを含む有機シラザン化合物を用いて、浸漬処理（ディッピングコート）あるいは真空蒸着法あるいはCVD法等により形成させることができる。特に屈折率を変化させる層を形成する場合は、モノマーガス導入時の流量及び／又は高周波出力（RFパワー）を正確に制御することにより、同じ薄膜内部において連続的な屈折率を変化させることが可能となる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0017】実施例1

CR-39レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量100SCCM流し、真空室の圧力が0.7Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2KWを3分間印加する。その後、カソードの高周波出力を段階的に40W/minの割合で徐々に上げていき、12分間で2.5KWに達するように制御する。この12分間のモノマーガスの流量は180SCCMにして一定に

しておき、この工程において、屈折率を変化させる層を形成した。この時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、レンズ界面側で $n_d 1.50$ 、媒質（空気）側で $n_d 1.48$ であった。

【0018】実施例2

CR-39レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量180SCCMと酸素ガスを流量50SCCM流し、真空室の圧力が2.1Paになって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2.5KWを20分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を100SCCMに増加して、真空室の圧力が2.5Paになると同時に、カソードの高周波出力を3KWに上げて、引き続き20分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を200SCCMに増加して、さらにまた20分間硬質層を形成した。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、 $n_d 1.50$ であった。

【0019】実施例3

CR-39レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量100SCCM流し、真空室の圧力が0.7Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2KWを3分間印加する。その後、カソードの高周波出力を段階的に40W/minの割合で徐々に上げていき、12分間で2.5KWに達するように制御する。この12分間のモノマーガスの流量は180SCCMにして一定にしておき、この工程において屈折率を変化させる層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に50SCCM流し、真空室圧力を2.1Paにして20分間硬質層を形成した後、酸素ガス流量を100SCCMに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5Paにすると同時に、カソードの高周波出力を3KWに変えて、さらに20分間硬質層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を200SCCMに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5Paに保持するように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力はそのまま3KWを保持した状態で、さらにまた硬質層を形成した。

【0020】実施例4

実施例3において形成したものを、さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0021】実施例 5

実施例 4 において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水やけ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0022】実施例 6

アクリロニトリル-スチレン共重合体レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers 社製 PECVD 装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Pa まで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量 80 SCCM 及びジメトキシジメチルシランのガスを流量 140 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になるまで導入し、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2 KW を 1.5 分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を 1 分間当たり 80 SCCM、93 SCCM の割合で徐々に増加及び減少させながら 1.5 分間で屈折率を変化させる層を形成させた。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、レンズ界面側で n_d 1.56、媒質（空気）側で n_d 1.48 であった。

【0023】実施例 7

アクリロニトリル-スチレン共重合体レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers 社製 PECVD 装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Pa まで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量 200 SCCM と酸素ガスを流量 50 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2.5 KW を 17 分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を 100 SCCM に増加して、真空室の圧力が 2.0 Pa になるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を 3 KW に上げて、引き続き 17 分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を 200 SCCM に増加して、さらにまた 17 分間硬質層を形成した。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、 n_d 1.56 であった。

【0024】実施例 8

アクリロニトリル-スチレン共重合体レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers 社製 PECVD 装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Pa まで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量 80 SCCM 及びジメトキシジメチルシランのガスを流量 140 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になるまで導入し、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2 KW を 1.5 分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を 1 分間当たり 80 SCCM、93 SCCM の割合で徐々に増加及び減少させながら 1.5

分間で屈折率を変化させる層を形成させた。さらに続いて、メチルトリエトキシシランのガスを流量 200 SCCM と酸素ガスを流量 50 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2.5 KW を 17 分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を 100 SCCM に増加して、真空室の圧力が 2.0 Pa になるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を 3 KW に上げて、引き続き 17 分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を 200 SCCM に増加して、さらにまた 17 分間硬質層を形成した。

【0025】実施例 9

実施例 8 において形成したものを、さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Pa まで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Pa の圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0026】実施例 10

実施例 9 において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水やけ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0027】実施例 11

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers 社製 PECVD 装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Pa まで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量 35 SCCM 及びジメトキシジメチルシランのガスを流量 148 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になるまで導入し、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2 KW を 1.5 分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を 1 分間当たり 110 SCCM、98.7 SCCM の割合で徐々に増加及び減少させながら 1.5 分間で屈折率を変化させる層を形成させた。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、レンズ界面側で n_d 1.62、媒質（空気）側で n_d 1.58 であった。

【0028】実施例 12

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers 社製 PECVD 装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Pa まで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量 200 SCCM と酸素ガスを流量 50 SCCM 流し、真空室の圧力が 2.0 Pa になって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに 5 A の電流を流すと同時に、カソードに高周波出力 2.5 KW を 17 分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガス

の流量を100SCCMに増加して、真空室の圧力が2.0Paになるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を3KWに上げて、引き続き17分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を200SCCMに増加して、さらにまた17分間硬質層を形成した。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、 n_d 1.60であった。

【0029】実施例13

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量35SCCM及びジメトキシジメチルシランのガスを流量148SCCM流し、真空室の圧力が2.0Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2KWを1.5分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を1分間あたり110SCCM, 98.7SCCMの割合で徐々に増加及び減少させながら1.5分間で屈折率を変化させる層を形成させた。さらに続いて、メチルトリエトキシシランのガスを流量200SCCMと酸素ガスを流量50SCCM流し、真空室の圧力が2.0Paになって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2.5KWを17分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を100SCCMに増加して、真空室の圧力が2.0Paになるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を3KWに上げて、引き続き17分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を200SCCMに増加して、さらにまた17分間硬質層を形成した。

【0030】実施例14

実施例13において形成したものを、さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrO_2 , SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0031】実施例15

実施例14において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0032】実施例16

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量35SCCM及びテトライソプロポキシチタンのガスを流量148SCCM流し、真

空室の圧力が2.0Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2KWを1.5分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を1分間あたり110SCCM, 98.7SCCMの割合で徐々に増加及び減少させながら1.5分間で屈折率を変化させる層を形成させた。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、レンズ界面側で n_d 1.67、媒質(空気)側で n_d 1.63であった。

【0033】実施例17

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量200SCCMと酸素ガスを流量50SCCM流し、真空室の圧力が2.0Paになって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2.5KWを17分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を100SCCMに増加して、真空室の圧力が2.0Paになるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を3KWに上げて、引き続き17分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を200SCCMに増加して、さらにまた17分間硬質層を形成した。その時、形成された薄膜の屈折率を分光光度計で測定したところ、 n_d 1.65であった。

【0034】実施例18

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Balzers社製PECVD装置の真空室内に設置し、 2.7×10^{-4} Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量35SCCM及びテトライソプロポキシチタンのガスを流量148SCCM流し、真空室の圧力が2.0Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2KWを1.5分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びジメトキシジメチルシランの各々の流量を1分間あたり110SCCM, 98.7SCCMの割合で徐々に増加及び減少させながら1.5分間で屈折率を変化させる層を形成させた。メチルトリエトキシシランのガスを流量200SCCMと酸素ガスを流量50SCCM流し、真空室の圧力が2.0Paになって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2.5KWを17分間印加して硬質層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を100SCCMに増加して、真空室の圧力が2.0Paになるように排気系のコンダクタンスをバリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を3KWに上げて、引き続き17分間硬質層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を200SCCMに増加して、さ

らにまた17分間硬質層を形成した。

【0035】実施例19

実施例18において形成したものを、さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0036】実施例20

実施例19において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0037】実施例21

実施例3において形成したものを、さらにBalzers社製PECVD装置の別の真空室内に設置し、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラザンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により $1.3 \sim 3.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で蒸発させて、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0038】実施例22

実施例8において形成したものを、さらにBalzers社製PECVD装置の別の真空室内に設置し、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラザンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により $1.3 \sim 3.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で蒸発させて、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0039】実施例23

実施例13において形成したものを、さらにBalzers社製PECVD装置の別の真空室内に設置し、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラザンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により $1.3 \sim 3.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で蒸発させて、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0040】実施例24

実施例18において形成したものを、さらにBalzers社製PECVD装置の別の真空室内に設置し、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2

O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラザンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により $1.3 \sim 3.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で蒸発させて、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0041】比較例1

CR-39レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン35.3部と γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン106.8部の共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活性剤2.5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、80℃10分の予備加熱硬化を行い、さらに100℃4時間の本加熱硬化したものを作成し、ハードコート(n_d1.48)付きプラスチックレンズを得た。

【0042】比較例2

CR-39レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン35.3部と γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン106.8部の共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活性剤2.5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、80℃10分の予備加熱硬化を行い、さらに100℃4時間の本加熱硬化したものを作成したものを、再度、超音波洗浄機に通して洗浄後、真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0043】比較例3

比較例2において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンが入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0044】比較例4

アクリロニトリル-スチレン共重合体レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン35.3部と γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン106.8部の共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活性剤2.5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、80℃10分の予備加熱硬化を行い、さらに100℃4時間の本加熱硬化したものを作成し、ハードコート(n_d1.48)付

きプラスチックレンズを得た。

【0045】比較例5

アクリロニトリル-スチレン共重合体レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン35.3部と γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン106.8部の共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活性剤2.5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、80℃10分の予備加熱硬化を行い、さらに100℃4時間の本加熱硬化したものを作成したものを、再度、超音波洗浄機に通して洗浄後、真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0046】比較例6

比較例5において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0047】比較例7

ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン35.3部と γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン106.8部の共加水分解物にメタノール185部、アセチルアセトン11.1部、シリコン系界面活性剤2.5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6.0部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、80℃10分の予備加熱硬化を行い、さらに100℃4時間の本加熱硬化したものを作成し、ハードコート (n_d 1.48) 付きプラスチックレンズを得た。

【0048】比較例8

前記比較例7で作成したハードコートレンズを再度、超音波洗浄機に通して洗浄後、真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0049】比較例9

比較例8において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬後、加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射

防止膜上に形成した。

【0050】比較例10

γ -グリキシドプロピルメチルジエトキシシラン248部を攪拌しながら0.05規定塩酸水溶液36部を添加し、加水分解物を作成し、これにエタノール56.6部及びエチレングリコール53.4部を添加した後、アルミニウムアセトネート4.7部を加え、予備組成物Aを得た。

【0051】 γ -グリキシドプロピルトリメトキシシラン212.4部を攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液48.6部を添加し、加水分解物を作成し、これにエタノール77.1部及びエチレングリコール37.7部を添加した後、アルミニウムアセトネート7.65部を加え、予備組成物Bを得た。

【0052】タングステン酸ナトリウム水溶液をイオン交換して製造したタングステン酸水溶液に、スズ酸ナトリウム水溶液攪拌しながら添加し、 WO_3/SnO_2 重量比1の複合体の水性ゾルを作成した。

【0053】次に市販の酸化スズの水性ゾルを SnO_2 換算で100部用意し、前述の複合体ゾルを WO_3 と SnO_2 の重量換算で25~60部を室温で攪拌添加し、比重1.03の変性ゾルを作成した。この後、精製処理にて比重1.172の高濃度変性ゾルとした。

【0054】予備組成物A及びBを各々40及び60部と高濃度変性ゾル50部にシリコン系界面活性剤0.4部を添加混合し、屈折率(n_d 1.63)のハードコート組成物を得た。

【0055】ポリウレタン系レンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、前記ハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、100℃2時間の加熱硬化を行なった。

【0056】比較例11

前記比較例10で作成したハードコートレンズを再度、超音波洗浄機に通して洗浄後、真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順に多層の反射防止膜を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Paの圧力範囲で制御して、電子銃蒸着で作成した。

【0057】比較例12

比較例11において形成したものを、さらにヘキサメチルジシラザンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後、65℃30分間加熱硬化して、水ヤケ防止コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0058】得られた眼鏡用プラスチックレンズを評価した結果を表1に示す。また、下記に評価項目の内容を示す。

評価項目

1) 密着性	クロスハッチ試験	ニチバン製セロテープ使用
2) 耐擦傷性	スチールウール	#0000 荷重600g
		ストローク30回/15秒
	砂消しゴム	JIS502 荷重500g

ストローク 15 回 / 10 秒

- 3) 耐温水 恒温槽 市水使用 80℃ 10 分間浸漬
 4) 耐熱性 エアー、オープン 100℃ 5 分間放置
 5) 耐アルカリ性 水酸化ナトリウム (PH 11) 水溶液に 6 時間浸漬
 6) 耐酸性 硝酸水溶液 (PH 1) 6 時間浸漬

【0059】

【表 1】

	密着性	耐擦傷性		耐温水性	耐アルカリ性	耐酸性	耐熱性
		SW	SE				
実施例 1	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 2	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 3	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 4	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 5	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 6	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 7	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 8	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 9	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 10	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 11	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 12	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 13	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 14	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 15	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 16	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 17	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 18	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 19	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 20	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 21	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 22	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 23	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
実施例 24	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
比較例 1	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
比較例 2	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
比較例 3	良好	A	A	良好	良好	良好	良好
比較例 4	不良	B	A	良好	不良	良好	良好
比較例 5	不良	B	A	良好	不良	良好	良好
比較例 6	不良	B	A	良好	不良	良好	良好
比較例 7	不良	B	A	良好	良好	良好	不良
比較例 8	不良	B	A	良好	良好	良好	不良
比較例 9	不良	B	A	良好	良好	良好	不良
比較例 10	良好	B	A	良好	不良	良好	良好
比較例 11	良好	B	A	良好	不良	良好	良好
比較例 12	良好	B	A	良好	不良	良好	良好

耐擦傷性の評価

A : 傷が付かない。
 B : 多く傷が発生する。

【0060】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば Ti 系及び／又は Si 系アルコキシ基含有有機化合物を用いて、プラズマ CVD 法により眼鏡プラスチックレンズ上に屈折率を変化させる層及び／又は硬質層を形成し、さらにその上に、反射防止膜及び／又は水ヤケ防止

コートを行うことにより、一貫した製造工程が確立され、さらには従来の湿式ハードコートで必須である表面活性化処理等が不要となり、これらの廃液処理がなくなるため、環境汚染問題が解決できる。また、従来からのディッピングによるハードコートと比べても縮合硬化工程がなくなり、納期の短縮化が計れる効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 アルベルト コーラー
スイス国, ツェーハー-9477 トリュバッ
ハ, ベーフテルグート 3アー

(72)発明者 クリスティアン ボールラブ
オーストリア国, アー-6800 フェルトキ
ルヒ, バインベルグガッセ 31 アー